

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-092717

(43)Date of publication of application : 05.04.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C01G 1/00
C01G 29/00
C04B 35/64
H01B 13/00
H01L 39/24
// H01B 12/00

(21)Application number : 04-245115

(22)Date of filing : 14.09.1992

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(72)Inventor : TORUN DEIN TAN
YOSHINO HISASHI

(54) PRODUCTION OF BI BASED OXIEE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a Bi based oxide superconductor by which a Bi-contg. oxide superconductor contg. a high T_c phase at such a high rate as $\geq 90\%$ can be produced by firing for a short time with satisfactory reproducibility.

CONSTITUTION: When starting materials for a Bi based oxide superconductor are fired at a prescribed temp., the partial pressure of oxygen in an atmosphere during heating to the firing temp. is regulated to $\leq 3 \times 10^{-2}$ atm and the partial pressure of oxygen in an atmosphere during holding at the firing temp. is regulated to 5×10^{-2} to 1.5×10^{-1} atm.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-92717

(43) 公開日 平成6年(1994)4月5日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C04B 35/00	ZAA	8924-4G
C01G 1/00		S
29/00	ZAA	
C04B 35/64	ZAA	A
H01B 13/00	565	D 7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数1 (全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-245115

(22) 出願日 平成4年(1992)9月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 トルン・ディン・タン

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 芳野 久士

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 Bi系酸化物超電導体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高T_c相を90%以上というように高い比率で含有するBi系酸化物超電導体を、短時間焼成で再現性よく作製することを可能にしたBi系酸化物超電導体の製造方法を提供する。

【構成】 Bi系酸化物超電導体またはその原料を、所定の温度で焼成するにあたり、焼成温度までの昇温過程の雰囲気中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下とすると共に、焼成温度による保持過程の雰囲気中の酸素分圧を 5×10^{-2} atm \sim 1.5×10^{-1} atm の範囲とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi系酸化物超電導体またはその原料を、所定の温度で焼成するにあたり、前記焼成温度までの昇温過程の雰囲気中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下とすると共に、前記焼成温度による保持過程の雰囲気中の酸素分圧を 5×10^{-2} atm $\sim 1.5 \times 10^{-1}$ atm の範囲とすることを特徴とするBi系酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Bi系酸化物超電導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在までのところ、臨界温度 T_c が高い超電導体として、RE-Ba-Cu-O系 (REはYを含む希土類元素、 $T_c = 90K$)、Bi-Sr-Ca-Cu-O系 ($T_c = 80K$ 、 $110K$)、Tl-Ba-Ca-Cu-O系 ($T_c = 125K$) 等の酸化物超電導体が知られている。これらの酸化物超電導体を実用化するために、液体窒素温度以上の臨界温度 T_c を目標とすると、臨界温度 T_c に関しては Y系、Bi系、Tl系のいずれの酸化物超電導体も、上記基準を満たしている。また、臨界磁場 H_{c2} もかなり高く、Y系では $50T \sim 200T(OK)$ 、Bi系では $50T \sim 400T(OK)$ 、Tl系では $\sim 130T(OK)$ である。中でも、Bi系酸化物超電導体は、化学的安定性が高く、高価な希土類元素が不要である等の利点を有することから、その実用性を高めることが求められている。

【0003】 ところで、現状のBi系酸化物超電導体の製造方法では、試料内に T_c が約 $80K$ の低 T_c 相と、 T_c が約 $110K$ の高 T_c 相が混在してしまう。このようなBi系酸化物超電導体を液体窒素温度 ($77K$) で使用すると、低 T_c 相の臨界温度が液体窒素温度に近いと、熱ゆらぎ等によって超電導特性が不安定になるという欠点がある。従って、Bi系酸化物超電導体を実用化するためには、例えば高 T_c 相を 90%以上含むような高 T_c 相の比率が高い試料が必要となる。このような高 T_c 相の比率が高い試料を得るために、現状の製造方法においては、例えば 100時間以上の長時間焼成を行っている。

【0004】 しかしながら、上記したような長時間焼成には、次のような欠点があった。通常、Bi系高 T_c 相を得るために、Bi-Sr-Ca-Cu-O系の母体に PbOを添加することが行われているが、長時間焼成によって PbOの蒸発等を招き、これによって組成ずれ、試料内の組成ムラ等が発生するため、良好な材料を得ることができない。特に、ピン止めセンターを導入する際に、以下に示すような問題を招いていた。現状の酸化物超電導体は、上記した臨界温度 T_c や臨界磁場 H_{c2} が比較的良好であるのに対して、臨界電流密度 J_c が実用レベルに達していないという問題を有している。例えば、焼結法で作製したBi系酸化物超電導体材料では、外部磁場が存在しない条件下でも実用レベルより 2桁以上低い。また、磁場を印加

したとき、磁束の運動により J_c の低下が大きいという問題もある。このような問題に対して、材料内部に空間的に不均一な部分を導入すると、その部分に磁束は位置した方がエネルギー的に安定となる。これをピン止めという。このようなピン止めを導入することによって、磁場中での J_c を向上させることができる。また、ピン止めセンターの導入方法としては、超電導体中に常電導体や絶縁体の微粒子をよく分散させて、析出物としてピン止めの役割を持たせる方法が知られている。この際、焼成時間が長いと、以下に示すような問題が起こり得る。

【0005】 すなわち、ピン止めセンターとしての析出物が超電導体と反応して、組成を変化させ、 2212 相 (低 T_c 相) が表れる等によって、超電導特性が低下する。また、析出物の凝集粗大化が起こり、ピン止め効果が低下する。球状のピン止めセンターの粒径が磁束の円筒径とに等しいときに、ピン止めセンターが一番効果的となる。従って、析出物が凝集粗大化し、その粒径が μm 以上になると、そのピン止効果が低下してしまう。言い換えれば、超電導体の同一体積中に、多数の析出物の微粒子が均一に分散している状態がピン止め効果が一番効果的であるのに対し、少数の大きい粒子が存在する場合はあまり効果的ではない。

【0006】 そこで、短時間で 90%程度のBi系高 T_c 相を得る焼成法として、例えば、まず (Bi, Pb, Ca)Oおよび (Sr, Ca, Cu)Oの化合物を作り、それらを適当な割合で混合し、既に所定の焼成温度に設定した電気炉内にその混合物を挿入して、焼成を行うというような方法が提案されている。このような方法によれば、48時間程度の焼成時間で、94%程度の高 T_c 相を含有する試料が得られる。しかし、この方法にも次のような欠点がある。

【0007】 (1) 所定の温度に設定した炉内に試料を挿入するとき、炉の蓋を開けた際に大気中の空気が炉内に入り込むため、炉の雰囲気制御が正確にできなくなる。そのため、試料の均一性および超電導特性の再現性が悪いという問題がある。

【0008】 (2) 試料を挿入する際、片方の出口が大気に接触するため、冷たい空気が炉内に入り込み、炉心管が急速に冷却されて劣化してしまう。

【0009】 (3) 試料を急激に室温から $800^\circ C$ 以上の設定温度まで数分間で昇温するため、粉末試料では比較的良好な結果が得られるものの、バルクの大きい試料では割れるか亀裂が発生し、良好な試料が得られない。また、あまりにも急激な昇温によって、試料中に含有するガス等の急な吹き出しや急激な膨張等によって、試料内部にふくれや空孔ができやすく、試料を緻密化することが困難であり、よって高 J_c を有する試料が得られない。

【0010】 (4) 急激な温度上昇では、試料全体が瞬間的に均一な温度になり得ないため、試料が変形してしまう。

【0011】(5) AgチューブにBi系高T_c相の酸化物超電導体粉末を詰め、線材化する際に、急速に昇温すると、粉末に含まれるガスの急激な膨張がAg被覆を膨らませる等の現象が起こり、健全なAgシース線材が得られない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】Bi系酸化物超電導体の実用性を高めるために、高T_c相の比率が高い材料の作製が望まれているか、上述したように、長時間焼成法では、組成ずれや組成ムラの発生、ピン止めセンターを有効に導入できない等の問題を招いていた。また、焼成時間を短時間化した製造方法も提案されているが、従来の短時間焼成法では、大型のバルク材や高J_c材、さらにはAgシース線材を安定に作製することができない等という問題があった。

【0013】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、高T_c相を90%以上というように高い比率で含有するBi系酸化物超電導体を、短時間焼成で再現性よく作製することを可能にしたBi系酸化物超電導体の製造方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明のBi系酸化物超電導体の製造方法は、Bi系酸化物超電導体またはその原料を、所定の温度で焼成するにあたり、前記焼成温度までの昇温過程の雰囲気中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下とすると共に、前記焼成温度による保持過程の雰囲気中の酸素分圧を 5×10^{-2} atm \sim 1.5×10^{-1} atm の範囲とすることを特徴としている。

【0015】本発明の製造方法で用いるBi系酸化物超電導体としては、高T_c相の組成範囲となる下記の一般式で表されるものが挙げられる。

【0016】一般式： $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Sr}_c\text{Ca}_d\text{Cu}_e\text{O}_{10+\delta}$

(式中、a、b、c、d、eおよび δ は、 $1.4 \leq a \leq 2.2$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.87$ 、 $1.65 \leq c \leq 2.10$ 、 $1.9 \leq d \leq 3.0$ 、 $0 \leq e \leq 4.5$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.5$ を満足する数を表す)

上記したようなBi系酸化物超電導体を用いて、T_cが約110Kの高T_c相を90%以上含有するような材料を得るために、本発明の製造方法においては、Bi系酸化物超電導体を酸素含有雰囲気中にて所定の温度で焼成する際に、焼成温度までの昇温過程の雰囲気中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下にすると共に、焼成温度における保持過程の雰囲気中の酸素分圧を 5×10^{-2} atm \sim 1.5×10^{-1} atm の範囲としている。ここで、上記焼成工程は、Bi系酸化物超電導体原料の仮焼工程、Bi系酸化物超電導体の焼結工程、Bi系酸化物超電導体の中間原料となる化合物の焼成工程、その中間原料を用いた仮焼および焼結工程、さらにはAgシース材を作製する際の熱処理工程等、種々の焼成工程を含むものである。

【0017】このような焼成工程における昇温過程の酸

素分圧が 3×10^{-2} atm を超えると、昇温過程中にCa₂PbO₃やBi系2212相(低T_c相)等が生成されやすく、これらの化合物が一旦生成してしまうと、焼成温度による保持過程で例えば100時間以上の長時間焼成を行わない限り、それらの化合物が再度互いに反応して、Bi系2223相(高T_c相)にはならない。また、焼成温度における保持過程の酸素分圧が 5×10^{-2} atm 未満であると、Bi系2223相(高T_c相)が不安定となって生成率が低下し、また 1.5×10^{-1} atm を超えると、低T_c相が生成されやすくなるため、同様に高T_c相の生成率が低下する。

【0018】すなわち、本発明のBi系酸化物超電導体の製造方法においては、焼成工程の昇温過程で高T_c相以外の相が生成されることを抑制すると共に、本焼成過程での高T_c相の生成率の向上を図るように、それぞれの雰囲気中の酸素分圧を規定している。このように酸素分圧を規定することによって、高T_c相を90%以上含有するような材料を、比較的短時間の焼成によって得ることが可能となる。

【0019】本発明のBi系酸化物超電導体の製造方法は、通常の固相反応法、中間原料を用いた固相反応法、通常のシース線材の製造工程等を適用することができる。これら各方法について、以下に詳述する。

【0020】通常の固相反応法を利用する場合には、まず目的とするBi系酸化物超電導体の構成金属元素の単体またはそれらを含む化合物を所定の比率で、乾式混合法あるいは分散媒としてアセトン、エタノール、メタノール、プロパノール等を用いた湿式混合法により十分混合する。混合の際には、例えばBi₂O₃、PbO、Pb₃O₄、SrCO₃、CaCO₃、CuO、Cu₂CO₃等の酸化物、炭酸化合物、あるいは焼成後に酸化物に転化する硝酸塩、有機酸塩、水酸化物、酸塩水和物等の化合物を原料として用いることができる。また、各原料粉末の平均粒径は、焼結密度を向上させるために、 $0.3 \mu\text{m} \sim 1.8 \mu\text{m}$ の範囲のものを使用することが好ましい。

【0021】前述の原料を十分混合し、脱水乾燥した後、750℃ \sim 840℃程度の温度で、24時間 \sim 50時間程度仮焼する。次に、この仮焼物を十分に粉砕した後、830℃ \sim 870℃程度の温度で24時間 \sim 50時間程度の焼結を行う。上記仮焼や焼結は、窒素またはアルゴンと酸素とを含有する雰囲気中で行うことが好ましい。また、これら焼成工程における雰囲気中の酸素分圧は上述した通りとするが、それ以外の条件、例えば昇温速度等は、以下の通りとすることが好ましい。

【0022】例えば、粉末試料の焼成や比較的小さなバルク材を作製する場合には、昇温速度を10℃/分以上とすることが好ましい。昇温速度が小さいと、Ca₂PbO₃やBi系2212相等が生成しやすくなるためである。

【0023】また、大きいバルク材やAgシース線材等を作製する場合には、450℃ \sim 550℃程度の温度で数10分 \sim 数10時間程度の中間保持過程を設け、その温度から焼

10

20

30

40

50

成温度までの昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とすることが好ましい。また、上記中間保持温度までの昇温速度は、 $0.5 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度とすることが好ましい。大きいバルク材やAgシース線材の場合に、室温から $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で昇温すると、試料内部のガスが急速に膨らみ、ふくれ、変形、亀裂、割れ等が発生しやすくなるためである。また、上記中間保持過程も同様な理由から実施するものであり、これによって試料中の脱ガス等を十分に実施することが可能となる。

【0024】上記中間保持過程の温度は、上述したように、 $450^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。この中間保持過程の温度が 550°C を超えると、その温度までの昇温過程や中間保持過程で Ca_2PbO 、やBi系2212相等が生成し、高T_c相の比率を短時間焼成では高めることができなくなる。また、 450°C 未満であると、その後の $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温過程で、変形や割れ等が起こる可能性が高くなる。

【0025】また、中間原料となる化合物を用いたBi系酸化物超電導体の製造方法は、以下の通りである。この製造方法は、Bi系酸化物超電導体を構成する元素の化合物の融点がかかなり異なるため、その低融点グループと高融点グループとに分けて、それぞれを異なる温度で仮焼した後、再度粉碎混合して、焼成を行う方法である。具体的には、まず低融点の(Bi, Pb, Ca)の酸化物と、高融点の(Sr, Ca, Cu)の酸化物を構成する元素の単体またはそれらを含む化合物を、それぞれ所定の比率で乾式混合法や湿式混合法により十分に混合する。出発原料は前述した通りである。低融点の(Bi, Pb, Ca)酸化物の構成金属元素の混合比は、モル比で $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Ca}=(1.6 \sim 2.3):(0.05 \sim 0.87):(0.56 \sim 1.05)$ の範囲とすることが好ましい。また、高融点の(Sr, Ca, Cu)酸化物の構成金属元素の混合比は、モル比で $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=(1.65 \sim 2.10):(0.9 \sim 2.00):(2.8 \sim 4.5)$ の範囲とすることが好ましい。

【0026】それぞれ各出発原料を十分に混合し、脱水乾燥した後、低融点の(Bi, Pb, Ca)酸化物については、 $750^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、雰囲気中の酸素分圧を $3 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 以下とした条件下にて、24時間～36時間仮焼する。この仮焼温度が 750°C 未満では未反応物が残存し、 850°C を超えると仮焼物がガラス化してしまう。また、高融点の(Sr, Ca, Cu)酸化物については、 $850^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で24時間程度の仮焼を行う。仮焼温度を 850°C 未満とすると未反応物が残存し、 950°C を超えるとBi系酸化物超電導体の生成温以上の融点を有する化合物が生成され、本焼成過程でBi系高T_c相の生成に悪影響を及ぼす。

【0027】この後、上記した各中間化合物を、目的とするBi系酸化物超電導体組成となるように混合し、十分に粉碎した後、通常の固相反応法と同様にして、仮焼および焼結の各工程を行う。これら焼成工程における条件は、前述した通りである。

【0028】また、Bi系酸化物超電導体にピン止めセンターを導入する場合には、上述したような方法（通常の固相反応法や中間化合物を用いる方法）で作製した仮焼粉末と、ピン止め作用を有する MgO 、 Sc_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 等の粉末とを十分に混合する。なお、混合の際にピン止め用酸化物粉末に代えて、焼成後に酸化物に転化する硝酸塩、有機酸塩、炭酸化合物、水酸化物、酸塩水和物等の化合物を出発原料として用いることもできる。

【0029】上記ピン止め用酸化物粉末は、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましい。また、ピン止め用酸化物粉末のBi系酸化物超電導体粉末に対する配合量は、Bi系酸化物超電導体粉末100体積部に対して1～40体積部の範囲が適当である。ピン止め用酸化物粉末の配合量が1体積部未満では、磁束ピン止めの機能を十分に発揮できず、高臨界電流密度を得ることができない。また、40体積部を超えると、高密度の酸化物超電導体が得にくくなり、臨界電流密度の低下を招く。なお、その後の焼成工程については、前述した通りである。

【0030】

【作用】本発明のBi系酸化物超電導体の製造方法においては、焼成温度までの昇温過程で、雰囲気中の酸素分圧を制御することによって、 Ca_2PbO 、やBi系2212相等の生成を抑制していると共に、焼成温度による保持過程の雰囲気を2223相が生成しやすい酸素分圧状態としているため、従来法のように長時間焼成することなく、Bi系高T_c相の比率が高く、かつ緻密なBi系酸化物超電導体を再現性よく得ることができる。これによって、長時間焼成に伴う製造コストの増大を防ぐことができるばかりでなく、ピン止めセンターを安定して導入することが可能になる。すなわち、ピン止めセンターの役割をする折出物と超電導体間の反応物が生成しにくくなるため、超電導特性が劣化しない上に、良好なピン止めセンターが得られる。また、ピン止めセンターとなる折出物の凝集粗大化が起こらないために、超電導母体に折出物を微細にかつ均一に分散することができ、ピン止め効果がより一層高くなるため、高磁場中で高J_cを示すBi系酸化物超電導体を得ることが可能となる。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0032】実施例1

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00}\text{Ca}_{2.00}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10.00}$ となるように、 Bi_2O_3 粉末、 PbO 粉末、 SrCO_3 粉末、 CaCO_3 粉末、 Cu_2O 粉末あるいは CuO 粉末を、所定量秤量し、分散媒としてエタノールを用いた湿式混合法により十分に混合した後、 100°C で長時間乾燥した。次いで、上記原料混合粉末を酸素分圧が $5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ となるように調整した($\text{N}_2 + \text{O}_2$)の混合雰囲気中（常圧）で 850°C まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を $7.7 \times 10^{-2} \text{ atm}$ に調

整した後、その温度で24時間保持することにより仮焼を行った。

【0033】上記仮焼物をエタノールを用いた粉碎法によって、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 程度の粉末とした後、 100°C で長時間乾燥した。この後、酸素分圧が $5\times 10^{-3}\text{atm}$ となるように調整した ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) の混合雰囲気中で 860°C まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を $7.7\times 10^{-2}\text{atm}$ に調整した後、その温度で48時間保持することによって、Bi系酸化物超電導体材料を得た。

【0034】このようにして得たBi系酸化物超電導体材料の臨界温度 T_c 、および高 T_c 、相の比率を以下に示す方法により評価した。臨界温度 T_c の測定は、直流 4端子法を用いて行った。 T_c は測定した抵抗温度特性から、零抵抗を示す温度として求めた。また、高 T_c 、相の比率

は、X線回折ピークの強度比から求めた。その結果、高 T_c 、相の比率は 95.0%と高く、また T_c は110Kと良好な値を示した。

【0035】実施例2～3、比較例1～3

上記実施例1と同様な製造方法によって、表1に組成を示すBi系酸化物超電導体の焼結体を、それぞれ表1に示す製造条件に従って作製した。また、これら焼結体の超電導特性を実施例1と同様にして測定した。それらの結果を併せて表1に示す。なお、表1中の比較例は、本発明との比較のために掲げたものであり、製造条件を本発明の範囲外として製造したものである。

【0036】

【表1】

	組 成	仮焼条件				焼成条件				臨界 温度 T _c (K)	高T _c 相 の割合 (%)
		昇温 温度 °C	保持過程		昇温 温度 °C	昇温 時間 (hr)	昇温 温度 °C	昇温 時間 (hr)			
			昇温 時間 (hr)	昇温 温度 (°C)							
									昇温 時間 (hr)		
実 施 例	1	Bi _{1.80} Pb _{0.40} Sr _{2.00} Ca _{2.07} Cu _{3.05} O _{10±6}	0.5	7.7	850	24	0.5	7.7	860	48	95.0
	2	Bi _{1.75} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.00} Cu _{3.10} O _{10±6}	2	6.5	845	24	1.5	6.5	855	48	94.0
	3	Bi _{1.60} Pb _{0.50} Sr _{2.01} Ca _{2.03} Cu _{3.07} O _{10±6}	1.5	6.0	840	24	2.5	7.6	857	48	92.0
比 較 例	1	Bi _{1.80} Pb _{0.40} Sr _{2.00} Ca _{2.02} Cu _{3.05} O _{10±6}	7.7	7.7	850	24	7.7	7.7	860	48	82
	2	Bi _{1.75} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.00} Cu _{3.10} O _{10±6}	6.5	6.5	845	24	6.5	6.5	855	48	79
	3	Bi _{1.60} Pb _{0.50} Sr _{2.01} Ca _{2.03} Cu _{3.07} O _{10±6}	6.0	6.0	840	24	7.6	7.6	857	48	75

#1: 単位は $\times 10^{-2}$ atm である。

表1から明らかなように、この実施例により作製したBi系酸化物超電導体は、いずれも高T_c。相の比率が90%以上であり、良好なT_cを示した。

【0037】実施例4

焼成後に、Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.95}Ca_{2.05}Cu_{3.10}O_{10±6}となるように、Bi₂O₃粉末、PbO粉末、SrCO₃粉末、CaCO₃粉末、Cu₂O粉末あるいはCuO粉末を所定量秤量し、分散媒としてエタノールを用いた湿式混合法によって十分に混合した後、100℃で長時間乾燥した。次いで、上記原料混合粉末を酸素分圧が 1×10^{-2} atm となる

ように調整した(N₂+O₂)の混合雰囲気中にて、10.5℃/分の昇温速度で845℃まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 7.0×10^{-2} atm に調整した後、その温度で24時間保持することにより仮焼を行った。

【0038】上記仮焼物をエタノールを用いた粉碎法によって、平均粒径0.5μm程度の粉末とした後、100℃で長時間乾燥した。この後、酸素分圧が 6.5×10^{-2} atm となるように調整した(N₂+O₂)の混合雰囲気中にて、10℃/分の昇温速度で852℃まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 1×10^{-2} atm に調整した後、その温度で48時間

保持することによって、Bi系酸化物超電導焼結体を得た。このBi系酸化物超電導焼結体の高T_c相の比率は95.5%と高く、またT_cは107.0Kと良好な値を示した。

【0039】このように、昇温中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下とすると共に、昇温速度を10℃/分以上とすることによって、その昇温過程の中間温度(520℃～810℃)において、Ca₂PbO₄やBi系低T_c相(2212相)の生成が抑えられ、従来の100時間焼成に比べて、48時間程度の比較的短い焼成時間で、95%以上の比率で高T_c相を含有するBi系酸化物超電導焼結体を得られる。

【0040】実施例5～25、比較例4～9

上記実施例4と同様な製造方法によって、表2および表3に示す組成のBi系酸化物超電導焼結体を、それぞれ表2および表3に示す製造条件に従って作製した。また、これら焼結体の超電導特性を実施例1と同様にして測定した。それらの結果を併せて表2および表3に示す。なお、表3中の比較例は、本発明との比較のために掲げたものであり、製造条件を本発明の範囲外として製造したものである。

【0041】

10 【表2】

	組 成	仮 焼 条 件				焼 成 条 件				焼界 温度 Tc (K)	高Tc相 の割合 (%)			
		昇温過程		保持過程		昇温過程		保持過程						
		速度 #2	焼延 #1	焼延 #1	温度 (℃)	時間 (hr)	速度 #2	焼延 #1	焼延 #1	温度 (℃)		時間 (hr)		
実 施 例	4	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.98} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	10.5	1	7.0	845	24	10	1	6.5	852	48	107.0	95.5
	5	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.85} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	12	2	6.2	840	36	12	2	7.0	854	48	107.0	96
	6	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.75} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	11	1.5	6.0	845	24	11	1.5	6.0	848	48	105.0	95
	7	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{1.75} Cu _{3.05} O _x	15	3	5.5	840	24	15	3	5.5	845	48	105.0	95
	8	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{1.95} Cu _{3.05} O _x	15	3	5.5	840	24	15	3	6.3	850	48	106.0	95
	9	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.15} Cu _{3.05} O _x	15	3	5.5	840	24	15	3	7.7	860	48	108.0	97
	10	Bl ₁ . 75Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.07} O _x	10	1	7.0	840	36	10	1	7.5	855	48	108.0	96.5
	11	Bl ₁ . 95Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.07} O _x	10	1	7.0	840	36	12	1.5	7.6	856	48	112.0	98
	12	Bl ₂ . 85Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.07} O _x	10	1	7.0	840	36	10	1	7.3	853	48	107.0	96
	13	Bl ₂ . 15Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.07} O _x	10	1	7.0	840	36	10	1	7.2	852	48	108.5	95.5
	14	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	12	2	6.5	845	24	13	2	8.0	862	48	113.0	98
	15	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _x	12	2	6.5	845	24	12	1.5	7.8	860	48	115.0	99
	16	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.40} O _x	15	2	6.5	845	24	14	1.5	7.8	860	48	114.0	98.5
	17	Bl ₁ . 85Pb _{0.35} Sr _{2.00} Ca _{2.05} Cu _{3.90} O _x	15	2.5	6.5	845	24	15	2.0	7.8	858	48	112.0	98

#1: 単位は $\times 10^{-2}$ atm である。#2: 単位は $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

【表 3】

	組 成	仮 焼 条 件				焼 成 条 件				臨界 温度	高Tc相 の割合			
		昇温過程		保持過程		昇温過程		保持過程						
		速度	酸塩	酸塩	温度	速度	酸塩	酸塩	温度					
		#2	#1	#1	(°C)	(hr)	#2	#1	#1			(°C)	(hr)	
実 施 例	18	Bi _{1.95} Pb _{0.10} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	13	1.5	6.3	845	36	14	2.5	8.5	870	48	106.0	95
	19	Bi _{1.95} Pb _{0.25} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	15	2	6.3	845	36	13	2.5	5.7	850	48	108.0	96
	20	Bi _{1.75} Pb _{0.45} Sr _{2.05} Ca _{2.07} Cu _{3.10} O _x	15	0.5	6.5	845	24	15	0.7	7.5	855	48	114.5	99
	21	Bi _{1.75} Pb _{0.30} Sr _{2.00} Ca _{2.00} Cu _{3.00} O _x	12	1	6.0	840	36	12	1.5	7.6	856	48	107.5	96
	22	Bi _{1.65} Pb _{0.75} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.05} O _x	12	0.3	6.5	845	24	11	0.3	6.0	840	30	105	95
	23	Bi _{1.60} Pb _{0.60} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _x	13	1	6.2	842	24	13	1	6.2	845	24	105.5	95.5
	24	Bi _{1.70} Pb _{0.40} Sr _{2.00} Ca _{2.15} Cu _{3.20} O _x	14	0.5	6.4	845	24	15	0.5	7.0	853	48	115.0	99
	25	Bi _{1.54} Pb _{0.85} Sr _{2.00} Ca _{2.00} Cu _{3.40} O _x	12	0.7	6.0	840	36	12	0.7	6.5	849	36	115.0	99
	4	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	5	4	6.7	845	24	10	1	8.5	852	48	92	63
	5	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _x	10.5	1	6.7	845	24	5	5	6.5	852	48	95	65
比 較 例	6	Bi _{1.60} Pb _{0.60} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _x	8	6	6.2	840	24	13	2	6.2	843	24	85	40
	7	Bi _{1.60} Pb _{0.60} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _x	13	2	6.2	840	24	4	6	6.2	843	24	89	54
	8	Bi _{1.54} Pb _{0.85} Sr _{2.00} Ca _{2.00} Cu _{3.40} O _x	7	4.5	6.4	840	24	12	1.5	6.4	849	36	86	41
	9	Bi _{1.54} Pb _{0.85} Sr _{2.00} Ca _{2.00} Cu _{3.40} O _x	12	1	6.4	840	24	3	5.5	6.4	849	36	84	35

*1: 単位は $\times 10^{-2}$ atm である。*2: 単位は $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

表2および表3から、本発明の製造方法によれば、高T_c相の割合が95%~99%で、T_cが105K~115KのBi系酸化物超電導焼結体が得られることが分かる。

【0042】実施例26

まず、(Bi, Pb, Ca)O化合物の作製原料として、Bi₂O₃粉末、PbO粉末およびCaCO₃粉末を、モル比でBi:Pb:Ca=1.84:0.34:0.80となるように所定量秤量し、これらを十分に混合、粉碎した後、酸素分圧が 1×10^{-2} atmとなるように調整した窒素と酸素の混合雰囲気中にて、800 $^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間の条件で仮焼を行い、90%以上がBiOの結晶

構造を有する化合物を得た(表4中の試料No261)。

【0043】一方、(Sr, Ca, Cu)O化合物の作製原料として、SrCO₃粉末、CaCO₃粉末およびCuO粉末を、モル比でSr:Ca:Cu=1.91:1.23:3.06となるように所定量秤量し、これらを十分に混合、粉碎した後、空気中で920 $^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間の条件で仮焼を行い、(Sr, Ca)₂Cu₃O₄、(Sr, Ca)₁₄Cu₁₁O₂₀、CaCu₂O₃、CuSr₂O₃等の構造を有する化合物を得た(表4中の試料No262)。

【0044】次に、上記組成の(Bi, Pb, Ca)O化合物と(Sr, Ca, Cu)O化合物とを、十分に混合、粉碎した後、酸

酸素分圧が 1.0×10^{-2} atm となるように調整した ($N_2 + O_2$) の混合雰囲気中にて、 $10^\circ C/\text{分}$ の昇温速度で $845^\circ C$ まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 7.0×10^{-2} atm に調整した後、その温度で 24 時間保持することにより仮焼を行った。この仮焼物を粉砕した後、酸素分圧が 1×10^{-2} atm となるように調整した ($N_2 + O_2$) の混合雰囲気中にて、 $10^\circ C/\text{分}$ の昇温速度で $849^\circ C$ まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 6.4×10^{-2} atm に調整した後、その温度で 48 時間保持することによって、Bi 系酸化物超電導焼結体を得た。この Bi 系酸化物超電導焼結体中の高 T_c 相の比率は 96% と高く、また T_c は 109K と良好な値を示した。

【0045】実施例 27~30、比較例 10~13
上記実施例 26 と同様な製造方法によって、まず表 4 に示す組成および条件で中間原料となる化合物を作製し、表 5 に示す条件で Bi 系酸化物超電導焼結体をそれぞれ作製した。また、これら焼結体の超電導特性を実施例 1 と同様にして測定した。それらの結果を併せて表 5 に示す。なお、表 5 中の比較例は、本発明との比較のために掲げたものであり、表 4 に示す中間化合物を用いて、その後の仮焼および焼結工程の条件を本発明の範囲外として製造したものである。

【0046】

【表 4】

	超電導体組成						(Bi, Pb, Ca)O化合物						(Sr, Ca, Cu)O化合物					
							組 成			仮焼条件			組 成			仮焼条件		
	Bi	Pb	Sr	Cu	No	Bi	Pb	Ca	温度 (°C)	時間 (hr)	焼証	No	Sr	Ca	Cu	温度 (°C)	時間 (hr)	焼証
26	1.84	0.34	1.91	2.03	261	1.84	0.34	0.80	800	24	1	262	1.91	1.23	3.06	920	24	(Air)
27	1.95	0.25	1.75	2.03	271	1.95	0.25	0.85	810	24	2	272	1.75	1.18	3.50	920	24	(Air)
28	1.75	0.17	2.00	2.20	281	1.75	0.17	0.76	815	24	3	282	2.00	1.24	3.20	940	24	(Air)
29	1.60	0.40	2.00	2.00	291	1.60	0.40	0.70	790	24	2	292	2.00	1.30	3.60	950	24	(Air)
30	1.45	0.75	1.85	2.10	301	1.45	0.75	0.65	760	24	1.5	302	1.85	1.45	3.30	930	24	(Air)

*1 : 単位は $\times 10^{-2} \text{atm}$ である。

【表 5】

	組 成	仮 焼 条 件						焼 成 条 件						臨界 温度 Tc (K)	高Tc相 の割合 (%)
		昇温過程			保持過程			昇温過程			保持過程				
		速度 *2	線径 *1	線径 *1	温度 (℃)	時間 (hr)	速度 *2	線径 *1	線径 *1	温度 (℃)	時間 (hr)				
実 施 例	26	No261+No232	10	1	7.0	845	24	10	1	6.4	849	48	96		
	27	No271+No232	11	1	6.1	842	24	11	2	6.3	850	48	95		
	28	No281+No232	12	1.5	6.5	845	24	12	1.5	6.8	853	48	98		
	29	No291+No232	15	3	7.0	847	24	15	3	7.0	857	48	97		
	30	No301+No232	14	2.5	7.5	850	24	14	2.5	7.5	860	48	99		
比 較 例	10	No271+No272	5	4.5	6.1	842	24	11	2	6.4	849	48	92	50	
	11	No271+No272	11	1	6.1	842	24	3.5	7.0	6.4	849	48	90	48	
	12	No281+No282	4	7.5	6.5	845	24	12	1.5	6.8	853	48	85	42	
	13	No281+No282	12	1.5	6.5	845	24	6	8.0	6.8	853	48	82	35	

*1: 単位は $\times 10^{-2}$ atm である。*2: 単位は $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。

実施例 31

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.95}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{2.01}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_{10.2}$ となるように、 Bi_2O_3 粉末、 PbO 粉末、 SrCO_3 粉末、 Cu_2O 粉末あるいは CuO 粉末を所定量秤量し、分散媒としてエタノールを用いた湿式混合法により十分に混合した後、 100°C で長時間乾燥した。次いで、上記原料混合粉末を酸素分圧が 2×10^{-2} atm となるように調整した ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) の混合雰囲気中にて、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 840°C まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 6.3×10^{-2} atm に調整した後、その温度で 36 時間保持することにより仮焼を行い、さらにこの仮焼物を乾式粉碎法あるいはエタノールを用いた粉碎法で、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 程度となるように粉碎し、60% 程度の比率で高 T_c 相を含有する

Bi 系酸化物超電導体粉末を得た。

【0047】次に、上記 Bi 系酸化物超電導体粉末 100 体積部に対して、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の NiO 粉末を 5 体積部の割合で添加し、十分に混合した後、 100°C で長時間脱水、乾燥した。その後、酸素分圧が 1×10^{-2} atm となるように調整した ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) の混合雰囲気中にて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 857°C まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を 7.5×10^{-2} atm に調整した後、その温度で 48 時間保持することによって、Bi 系酸化物超電導焼結体を得た。

【0048】このピン止めセンターを導入した Bi 系酸化物超電導焼結体の T_c は 107K で、また析出物を除いて求めた高 T_c 相の比率は 96% であった。また、以下に示す

方法で臨界電流密度 J_c を求めたところ、 J_c (77K, 1T) $= 5.4 \times 10^4$ A/cm² と良好な値を示した。臨界電流密度 J_c は、液体窒素温度 (77K) 中にて零磁場下および 1T の磁場下で、 1μ V/cm 程度の電圧を発生する電流値を試料断面面積で徐して求めた。このように、昇温中の酸素分圧を 3×10^{-2} atm 以下とすると共に、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上とすることによって、その昇温過程の中間温度 ($520^\circ\text{C} \sim 810^\circ\text{C}$) において、 Ca_2PbO や Bi 系低 T_c 相 (2212 相) の生成が抑えられ、従来の 100 時間焼成に比べて、48 時間程度の比較的短い焼成時間で、95% 以上の比率で高 T_c 相を含有する Bi 系酸化物超電導焼結体が得られる。また、焼成時間が短いため、析出物の凝集粗大化が抑えられ、ピン止め用材料の微粒子が超電導母体に微細にかつ均一に分散でき、そのピン止め効果が十分に発揮できるため、高 J_c が得られる。

【0049】実施例 32～35、比較例 14～17
上記実施例 31 と同様な製造方法によって、表 6 に示す組成および条件で、ピン止めセンターを導入した Bi 系酸化物超電導焼結体をそれぞれ作製した。なお、実施例 34、35 は、実施例 28、29 で作製した中間化合物の混合物を原料粉末として用いたものであり、また超電導体の組成も同一とした。また、これら焼結体の超電導特性を実施例 31 と同様に測定した。それらの結果を併せて表 6 に示す。なお、表 6 中の比較例は、本発明との比較のために掲げたものであり、製造条件を本発明の範囲外として製造したものである。比較例 16、17 は、実施例 34、35 と同様な方法で作製したものである。

【0050】

【表 6】

	組 成	仮 焼 条 件				シ ン 焼 用		焼 成 条 件				臨界 温度	訂 正 の 始	製 成 温度 [77K, 177K]	
		昇温過程		保持過程		物質	量 (vol %)	昇温過程		保持過程					
		焼 成 温度	焼 成 時間	焼 成 温度	焼 成 時間			焼 成 温度	焼 成 時間						
										焼 成 温度	焼 成 時間				焼 成 温度
31	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.10} O _{7.8}	12	2	6.3	840	36	NiO	5	10	1	7.5	857	48	90	5.5
32	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _{7.8}	10	1	7.5	845	24	Sc ₂ O ₃	10	13	2.5	8.5	855	48	95	6.5
33	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _{7.8}	13	2	6.8	840	24	Cr ₂ O ₃	15	15	3	7.2	855	48	95	6.0
34	No281 + No282	12	1.5	6.5	849	24	Sc ₂ O ₃	15	12	1.5	6.5	850	48	115	98
35	No291 + No292	15	3	6.7	850	24	NbO	20	15	3	7.0	852	48	105	95
14	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _{7.8}	3	4	6.8	840	24	Cr ₂ O ₃	15	16	8	7.2	855	48	93	65
15	Bi _{1.85} Pb _{0.35} Sr _{1.95} Ca _{2.05} Cu _{3.20} O _{7.8}	13	2	6.8	840	24	Cr ₂ O ₃	15	8	3.5	7.2	855	48	91	60
16	No291 + No292	8	3.5	6.7	847	24	NiO	20	15	3	7.0	852	48	87	50
17	No291 + No292	15	3	6.7	847	24	NbO	20	7	4	7.0	852	48	85	48

#1: 単位は $\times 10^{-2}$ atm である。#2: 単位は $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。#3: 単位は $\times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ である。

実施例 36

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.10}\text{O}_{7.8}$ となるように、実施例 1 と同一条件で仮焼および粉碎まで行い、平均粒径を $0.5 \mu\text{m}$ 程度とした Bi 系酸化物超電導体の仮焼粉を作製した。

【0051】次に、上記仮焼粉を用いて、 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力の金型成形により、 $50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の成形体を作製し、以下に示す条件で焼成した。すなわち、室温から

500°C まで酸素分圧を $2.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$ とした雰囲気中で $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、 500°C で 2 時間保持した。次いで、同一雰囲気中で $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 85°C まで昇温した後、酸素分圧を $6.5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ に調整し、その温度で 48 時間保持した。この後、 $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の降温速度で室温まで冷却した。

【0052】このようにして得た大型の Bi 系酸化物超電導焼結体の T_c は 106 K で、また高 T_c 相の比率は 95% と

良好な値を示した。また、亀裂、割れ、ふくれ等は発生しておらず、健全な焼結体であった。このように、中間保持過程を設けることによって、バルク材中に含まれた水分、ガス等を十分に抜き出すことができるため、健全な焼結体が得られる。なお、昇温途中で中間保持を行わずに、室温から12℃/分で昇温したところ、亀裂、割れ、ふくれ等が認められた。

【0053】実施例37

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.17}\text{Sr}_{1.00}\text{Ca}_{2.20}\text{Cu}_{3.20}\text{O}_{10.00}$ となるように、実施例28と同一条件で、中間化合物の作製、混合、仮焼等を行い、平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ 程度としたBi系酸化物超電導体の仮焼粉を作製した。

【0054】次に、上記仮焼粉を用いて、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力の金型成形により、 $\phi 50\text{mm} \times 2\text{mm}$ の成形体を作製し、以下に示す条件で焼成した。すなわち、室温から520℃まで酸素分圧を $2.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ とした雰囲気中で150℃/時間の昇温速度で昇温し、520℃で3時間保持した。次いで、同一雰囲気中で14℃/分の昇温速度で853℃まで昇温した後、酸素分圧を $7.0 \times 10^{-2}\text{atm}$ に調整し、その温度で48時間保持した。この後、100℃/時間の降温速度で室温まで冷却した。

【0055】このようにして得た大型のBi系酸化物超電導焼結体のT_cは115Kで、また高T_c相の比率は98%と良好な値を示した。また、亀裂、割れ、ふくれ等は発生しておらず、健全な焼結体であった。

【0056】実施例38

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00}\text{Ca}_{2.00}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10.20}$ となるように、 Bi_2O_3 粉末、 PbO 粉末、 SrCO_3 粉末、 CaCO_3 粉末、 Cu_2O 粉末あるいは CuO 粉末を所定量秤量し、分散媒としてエタノールを用いた湿式混合法によって十分に混合した後、100℃で長時間乾燥した。次いで、酸素分圧が $1.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ となるように調整した($\text{N}_2 + \text{O}_2$)の混合雰囲気中にて、11℃/分の昇温速度で846℃まで昇温し、雰囲気中の酸素分圧を $7.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ に調整した後、その温度で24時間保持することにより仮焼を行った。この仮焼物を乾式粉砕法あるいはエタノールを用いた湿式粉砕法により、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 程度の粉末とした。この粉末は60%程度の割合で高T_c相を含むものである。

【0057】次に、上記Bi系酸化物超電導体粉末100体積部に対して、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の Se_2O_3 粉末を8体積部の割合で添加し、アセトンを用いた湿式混合法により十分に混合した後、100℃で長時間乾燥した。

【0058】次いで、上記混合粉を用いて、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力の金型成形により、 $60\text{mm} \times 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ の成形体を作製し、以下に示す条件で焼成した。すなわち、室温から490℃まで酸素分圧を $2 \times 10^{-2}\text{atm}$ とした雰囲気中で120℃/時間の昇温速度で昇温し、490℃で4時間保持した。次いで、同一雰囲気中で15℃/分の昇温速度で855℃まで昇温した後、酸素分圧を $7.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ に調整

し、その温度で48時間保持した。この後、100℃/時間の降温速度で室温まで冷却した。

【0059】このようにして得た大型のBi系酸化物超電導焼結体のT_cは115Kで、J_c(77K, 1T)は $7.0 \times 10^4 \text{A}/\text{cm}^2$ で、また析出物を除いて求めた高T_c相の比率は96%と良好な値を示した。また、亀裂、割れ、ふくれ等は発生しておらず、健全な焼結体であった。

【0060】実施例39

実施例19で作製した $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.17}\text{Sr}_{1.00}\text{Ca}_{2.20}\text{Cu}_{3.20}\text{O}_{10.00}$ の組成を有する仮焼粉(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 程度)を用いて銀シース線材を作製した。

【0061】すなわち、上記仮焼粉を内径5mm、外径8mmのAgパイプに充填し、引き抜き加工を行った後に圧延して、厚さ $120\mu\text{m}$ のテープに成形した。こうして作製したテープ材を長さ50mm～100mmに切断して熱処理を行った。熱処理に際しては、Ag被覆の膨れや線材の変形等を防ぐために、以下に示す条件とした。すなわち、室温から510℃まで酸素分圧を $2.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ とした雰囲気中で80℃/時間の昇温速度で昇温し、510℃で5時間保持することによって、十分に脱ガスさせた。次いで、同一雰囲気中で10℃/分の昇温速度で843℃まで昇温した後、酸素分圧を $8 \times 10^{-2}\text{atm}$ に調整し、その温度で48時間保持した。この後、同一雰囲気中で80℃/時間の降温速度で室温まで冷却した。

【0062】こうして熱処理を行った後、 $30\text{ton}/\text{cm}^2$ のプレス圧にてプレスを行い、再び熱処理を行った。このプレス工程と熱処理工程とを数回繰り返して、厚さ $90\mu\text{m}$ 程度のテープ状超電導線材を作製した。

【0063】このようにして得たテープ状超電導線材の超電導特性を評価したところ、T_cは108Kで、またJ_c(77K, 1T)は $5.5 \times 10^4 \text{A}/\text{cm}^2$ と、それぞれ良好な値を示した。高T_c相の比率は96%であった。また、ふくれ、変形等は発生しておらず、健全な線材であった。

【0064】実施例40

焼成後に、 $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00}\text{Ca}_{2.00}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10.20}$ となるように、実施例29と同一条件で、中間化合物の作製、混合、仮焼等を行い、平均粒径を $0.5\mu\text{m}$ 程度としたBi系酸化物超電導体の仮焼粉を作製した。この仮焼粉100体積部に対して、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の NbO を15体積部の割合で添加し、アセトンを用いた湿式混合法により十分に混合した後、100℃で長時間乾燥した。

【0065】次いで、上記混合粉を内径5mm、外径10mmのAgパイプに充填し、引き抜き加工を行った後に圧延して、厚さ $100\mu\text{m}$ のテープに成形した。こうして作製したテープ材を長さ50mm～100mmに切断して熱処理を行った。熱処理に際しては、Ag被覆の膨れや線材の変形等を防ぐために、以下に示す条件とした。すなわち、室温から470℃まで酸素分圧を $2.5 \times 10^{-2}\text{atm}$ とした雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で昇温し、470℃で7時間保持することによって、十分に脱ガスさせた。次いで、同一

雰囲気中で10℃/分の昇温速度で840℃まで昇温した後、酸素分圧を 7.0×10^{-2} atmに調整し、その温度で48時間保持した。この後、同一雰囲気中で50℃/時間の降温速度で室温まで冷却した。

【0066】こうして熱処理を行った後、30ton/cm²のプレス圧にてプレスを行い、再び熱処理を行った。このプレス工程と熱処理工程とを数回繰り返して、厚さ80μm程度のテープ状超電導線材を作製した。

【0067】このようにして得たテープ状超電導線材の超電導特性を評価したところ、T_cは109Kで、またJ_c (77K, 1T)は 8.5×10^4 A/cm²と、それぞれ良好な値を示した。析出物を除いて求めた高T_c、相の比率は97%で

あった。また、ふくれ、変形等は発生しておらず、健全な線材であった。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、短時間焼成で高T_c、相の比率が高いBi系酸化物超電導体材料を再現性よく得ることが可能になる。これにより、他の不純物の影響を最少限に抑えることができると共に、例えばピン止めを導入する際に、その微細粒子を組織内により均一に分散することができ、高J_cを有するBi系酸化物超電導体材料が得られる。また亀裂、膨れ、変形等の無い大きいバルク材、あるいは銀シース線材等を安定して製造することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 0 1 L 39/24
// H 0 1 B 12/00

識別記号	庁内整理番号
Z A A Z	9276-4M
Z A A	7244-5G

F I

技術表示箇所